

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-068054

(43)Date of publication of application : 04.03.2004

(51) Int. Cl. C23C 14/34
C04B 35/00
C23C 14/08
H01B 5/14

(21)Application number : 2002-226429 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

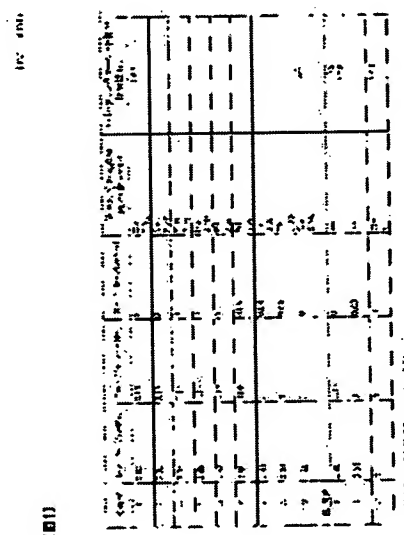
(22)Date of filing : 02.08.2002 (72)Inventor : INOUE KAZUYOSHI

(54) SPUTTERING TARGET, SINTERED COMPACT AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM PRODUCED BY UTILIZING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrically conductive film which has excellent transparency and has a work function higher than that of the conventional one, and to provide an EL (electro luminescence) element or the like in which the injection efficiency of positive holes is improved by using the same electrically conductive film.

SOLUTION: The sintered compact additionally containing one or more selected from hafnium oxide, tantalum oxide, lanthanoid based oxide and bismuth oxide in a sintered compact containing one or more of metals selected from indium oxide, zinc oxide and tin oxide as components is produced. A backing plate is fitted to the sintered compact to compose the sputtering target. Using the sputtering target, the electrically conductive film is produced on a prescribed substrate by sputtering. The electrically conductive film realizes a high work function while maintaining transparency to the level equal to that in the conventional one. The EL element or the like in which the injection efficiency of positive holes is improved can be realized by using the same electrically conductive film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for

application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[illegible]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インジウム、亜鉛、スズから選ばれる 1 種以上の金属を成分として含むスパッタリングターゲットであって、

第三成分としてハフニウム、タンタル、ビスマス、又はランタノイド系金属からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属を含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のスパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属の組成比率が 1 ～ 20 原子 % であることを特徴とする請求項 1 記載のスパッタリングターゲット。

10

【請求項 3】

前記ランタノイド系金属が、セリウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 4】

酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズから選ばれる 1 種以上の金属を成分として含むスパッタリングターゲットであって、

第三成分として酸化ハフニウム、酸化タンタル、酸化ビスマス、又はランタノイド系金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属酸化物を含むことを特徴とする焼結体。

20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の焼結体の全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が 1 ～ 20 原子 % であることを特徴とする請求項 1 記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 6】

前記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウムから成る群から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属からなることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の焼結体。

【請求項 7】

平板状に加工された請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の焼結体と、

前記焼結体に貼り合わされた金属性バックングプレートと、

を備えたことを特徴とするスパッタリングターゲット。

30

【請求項 8】

酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方層状化合物 ($In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$: ここで m は 2 ～ 20 の整数) を含有する酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットにおいて、

第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属酸化物を含み、

スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が 1 ～ 20 原子 % であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

40

【請求項 9】

前記スパッタリングターゲット中の前記酸化インジウムの含有量を意味する $In / (In + Zn)$ の式の値が 0.5 ～ 0.97 であることを特徴とする請求項 8 記載のスパッタリングターゲット。ここで、前記式中、 In は、スパッタリングターゲット中のインジウムの組成比率を原子 % で示したものであり、 Zn は、スパッタリングターゲット中の亜鉛の組成比率を原子 % で示したものである。

【請求項 10】

前記スパッタリングターゲット中に、さらに、酸化スズが含まれることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 11】

酸化インジウムに酸化スズ 0.03 ～ 0.3 原子 % の組成比率で含まれている酸化インジ

50

ウム合金からなるスパッタリングターゲットであって、
第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は
酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含み、
スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が1～20原子
%であることを特徴とする請求項1記載のスパッタリングターゲット。

【請求項12】

酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方層状化合物 ($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$: ここで m
は2～20の整数) を含有する酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットであ
って、

第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は
酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含み、
スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が1～20原子
%であり、

かつ、各成分の原子%で算出した比率が、 $\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.5 \sim 0.9$
 5 、 $\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.03 \sim 0.2$ 、 $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0$
 $.02 \sim 0.3$ 、の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲット。

ここで、前記式中、 In は、スパッタリングターゲット中のインジウムの組成比率を原子
%で示したものであり、 Zn は、スパッタリングターゲット中の亜鉛の組成比率を原子%
で示したものであり、 Sn は、スパッタリングターゲット中のスズの組成比率を原子%で
示したものである。

【請求項13】

請求項1～12のいずれかに記載のスパッタリングターゲットから成膜された透明導電膜
。

【請求項14】

仕事関数が5.6eV以上であることを特徴とする請求項13記載の透明導電膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、LCD (Liquid Crystal Display : 液晶表示装置) や
有機EL (Electroluminescence) 表示装置等に用いられる透明導電
膜、特にその材料に関する。さらに、本発明は、その材料と同組成の焼結体やスパッタリ
ングターゲットに関する。さらに、この焼結体などからなり、透明導電膜を成膜するため
のスパッタリングターゲットに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、LCDや有機EL表示装置の技術進歩が進み、高い表示性能と、高い省エネルギー
性を実現する製品が数多く提供されている。これらLCDや有機EL表示装置は、小型で
薄く作ることができるので、特に携帯電話やPDA (personal Digital
Assistant)、パーソナルコンピュータ、ラップトップパソコン (ノート型コ
ンピュータ)、テレビ受像器等の表示機として広く使用されている。

【0003】

有機EL表示装置を構成する有機EL素子は、有機化合物を利用した発光素子であり、近
年その性能の向上はめざましいものがある。

【0004】

この有機EL素子の構造としては、透明電極からなる陽極と陰極の間に、どのような層を
挿入するかによって、概ね以下のような種類に大別される

(1) 単層型は、陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層のみを設けた構造であり
、記号的に書けば、陽極/発光層/陰極の構造をなしている。

【0005】

(2) 2層型は、陽極と陰極との間に正孔輸送層と発光層の2層を形成してなる構造であ

10

20

30

40

50

り、記号的に書けば、陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の構造をなしている。

【0006】

(3) 3層型は、陽極と陰極との間に正孔輸送層と発光層と電子輸送層を形成してなる3層構造である。記号的に書けば、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極となる。

【0007】

(4) 4層型は、陽極と陰極との間に正孔注入層と正孔輸送層と発光層と電子輸送層とを形成してなる4層構造である。記号的に書けば、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極となる。

【0008】

いずれの素子構造を採用する場合でも、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が、正孔輸送層あるいは電子注入層を介して発光層に到達し、この発光層においてこれら正孔と電子とが再結合するのである。

【0009】

なお、EL素子と呼ぶことができる素子の中には、高分子化合物を利用した高分子型の有機EL素子や、りん光発光を利用したりん光型発光素子なども含まれ、それぞれ研究が進められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

このように、有機EL素子や高分子有機EL素子、りん光発光型素子等において、正孔を陽極から注入し、さらにこの正孔を正孔輸送層を介して発光層に注入する必要がある。この注入を円滑に行うためには、この陽極と正孔輸送層の間のエネルギー障壁をできるだけ小さくすることが望ましいことは明らかである。このエネルギー障壁を小さくするためには、陽極材料の仕事関数と、正孔輸送層に用いられてる有機化合物の有するイオン化ポテンシャルとの間の差を小さくすることが必要である。

【0011】

正孔輸送物質としては、さまざまな有機化合物が提案されているが、それらの中でも芳香族アミン系化合物、特にトリフェニルアミン誘導体や、カルバゾール誘導体が優れた機能を有するものとして知られている。そして、このトリフェニルアミン誘導体であるトリフェニルアミンでは、そのイオン化ポテンシャルは5.5～5.6エレクトロンボルトであり、カルバゾール誘導体であるポリビニルカルバゾールのイオン化ポテンシャルは5.8エレクトロンボルトである。

【0012】

一方、透明導電膜としては、透明性がよくかつ電気抵抗が低いものとして、酸化インジウム-酸化スズ(ITO: Indium Tin Oxide)がよく知られている。そして、ITOの仕事関数は4.9エレクトロンボルトである。したがって、このような一般的な材料からなる陽極と正孔輸送層との間には、0.6～0.9エレクトロンボルトの比較的大きなエネルギー障壁が存在する。

【0013】

このようなことから、例えば特開平9-63771号公報においては、陽極と陰極の間に、有機化合物層を設けた有機発光素子における陽極として、ITOよりも仕事関数の大きな金属酸化物からなる薄膜を用いることが提案されている。

【0014】

しかしながら、この金属酸化物の薄膜からなる陽極は、一般に透過率が低い。例えば酸化テルビウムの場合には、透過率は10%である。また、酸化バナジウムの場合には透過率は20%である。このような低い透過率を改良するためにITOの薄膜上に前記金属酸化物の300オングストローム以下の超薄膜を積層して2層構成とすることも提案されている。しかし、この2層構造を採用する場合においても透過率は40～60%程度であり、表示装置の透過率としては、かなり低い値と言わざるをえない。その結果、従来の金属酸化物の薄膜は、透明性が十分とはいえなかった。

【0015】

10

20

30

40

50

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、その目的は、有機EL素子等の陽極となる透明性に優れた導電膜であって、従来より大きな仕事関数を有する導電膜を提供する。このような導電膜を用いることにより正孔の注入効率が向上したEL素子等を提供可能である。

【0016】

【課題を解決するための手段】

A. スパッタリングターゲットに関する基本発明

上記課題を解決するために、本発明は、インジウム、亜鉛、スズから選ばれる1種以上の金属を成分として含むスパッタリングターゲットであって、第三成分としてハフニウム、タンタル、ビスマス又はランタノイド系金属からなる群から選ばれるすくなくとも1種以上の金属を含むことを特徴とするスパッタリングターゲットである。

【0017】

このように、ハフニウム、タンタル等の金属を構成要素として含めたので、後述する実施例のように、透明性を維持しつつ、仕事関数の値を大きくすることができる。

【0018】

また、本発明は、前記ハフニウム等の第三成分金属の組成比率が1～20原子%であることを特徴とする。1原子%未満では、仕事関数の値を大きくする効果が少なく、一方、20原子%を超える場合には、導電性が低下するおそれがある。なお、ハフニウム等の第三成分金属の組成比率は、2～15原子%であることが好ましい。また、ハフニウム等の第三成分金属の組成比率は、3～10原子%であることがより好ましい。

【0019】

また、本発明は、前記ランタノイド系金属が、セリウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウムからなる群から選ばれるすくなくとも1種以上の金属からなることを特徴とする。

【0020】

B. 焼結体に関する発明

上記スパッタリングターゲットの典型的な例は金属酸化物等の焼結体である。以下、この焼結体に関する発明を示す。

【0021】

まず、本発明は、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズから選ばれる1種以上の金属を成分として含むスパッタリングターゲットであって、第三成分として酸化ハフニウム、酸化タンタル、酸化ビスマス又はランタノイド系金属酸化物からなる群から選ばれるすくなくとも1種以上の金属酸化物を含むことを特徴とする焼結体である。

【0022】

このように、酸化ハフニウム等を第三成分として含めたので、後述する実施例のように、透明性を維持しつつ、仕事関数の値を大きくすることができる。

【0023】

また、本発明は、上記焼結体の全量に対する前記ハフニウム等の前記第三成分金属酸化物の組成比が1～20原子%であることを特徴とする。さらに、本発明は、前記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウムから成る群から選ばれるすくなくとも1種以上の金属からなることを特徴とする。

【0024】

また、本発明は、これまでに述べた焼結体を平板状に加工し、加工した焼結体に金属製バックングプレートを貼り合わせた構成のスパッタリングターゲットである。このスパッタリングターゲットをスパッタ装置に備え付け、焼結体と同様の組成の薄膜をスパッタリングによって製造することができる。

【0025】

C. 酸化インジウムと酸化亜鉛との合金を含むスパッタリングターゲットに関する発明

まず、本発明は、酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方層状化合物(In_2O_3 (ZnO) $_m$: ここでmは2～20の整数)を含有する酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットであって、第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピ

10

20

30

40

50

ウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含み、スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が1～20原子%であることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

【0026】

六方層状化合物を含まない場合は、スパッタリングターゲット自体の導電性が低下する場合もある。本発明では、六方層状化合物を含ませることによって、導電率の低下を防止している。導電性は、 $10\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。 $10\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の場合には、スパッタリングの最中に異常放電をおこす場合があるからである。また、六方層状化合物の結晶粒径の大きさは5ミクロン以下が好ましい。大きい場合には、いわゆるノジュールの発生の原因になることも考えられるからである。

10

【0027】

このような構成のスパッタリングターゲットによって、透明性を維持しつつ、低抵抗で仕事関数の大きな透明導電膜を成膜可能となる。

【0028】

また、本発明は、前記スパッタリングターゲット中の前記酸化インジウムの含有量を意味する $I_n / (I_n + Z_n)$ の式の値が0.5～0.97であることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

ここで、前記式中、 I_n は、スパッタリングターゲット中のインジウムの組成比率を原子%で示したものであり、 Z_n は、スパッタリングターゲット中の亜鉛の組成比率を原子%で示したものである。

20

上記の式の値が0.5未満では、得られる透明導電膜の導電性が低下するおそれがあり、一方、0.97以上では、エッチングが困難になる可能性があるからである。上記式の値は、好ましくは、0.7から0.95である。特に、0.8～0.95がより一層好ましい。

【0029】

また、本発明は、前記の酸化インジウムと酸化亜鉛とを含んだスパッタリングターゲット中に、さらに、酸化スズが成分として含まれることを特徴とする。

【0030】11

さらに、本発明は、酸化インジウムに酸化スズが0.03～0.3原子%の組成比率で含まれている酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットであって、第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含み、スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が、1～20原子%であることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

30

【0031】

このような構成において、酸化スズが0.03原子%未満では導電性が小さくなる（抵抗率が大きくなる）おそれがある。一方、酸化スズが0.3原子%を超える場合にも、導電性が小さくなる（抵抗率が大きくなる）おそれがあり、またエッチングが困難になる可能性もあるからである。

【0032】

また、酸化スズの組成比率は、0.04～0.2原子%であれば好ましい。さらに酸化スズの組成比率は、0.05～0.15原子%であればより一層好ましい。

40

【0033】12

また、本発明は、酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方層状化合物($I_n_2 O_3 (Z_n O)_m$ ：ここで m は2～20の整数)を含有する酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットであって、

第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上金属酸化物を含み、スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が1～20原子%であり、

50

かつ、各成分の原子%で算出した比率が、 $I_n / (I_n + Z_n + S_n) = 0.5 \sim 0.95$ 、 $Z_n / (I_n + Z_n + S_n) = 0.03 \sim 0.2$ 、 $S_n / (I_n + Z_n + S_n) = 0.02 \sim 0.3$ 、の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲット。

ここで、前記式中、 I_n は、スパッタリングターゲット中のインジウムの組成比率を原子%で示したものであり、 Z_n は、スパッタリングターゲット中の亜鉛の組成比率を原子%で示したものであり、 S_n は、スパッタリングターゲット中のスズの組成比率を原子%で示したものである。

【0034】

このような構成によれば、上記式の通り、酸化スズの組成比率は0.3原子%～0.02原子%である。これは、酸化スズの組成比率が0.3原子%を超えると、導電性が低下したり、エッチングが困難になる場合も想定されるからである。一方、酸化スズの組成比率が、0.02原子%未満である場合には、スズの添加効果が認められない場合もあるからである。

【0035】

これまで述べたスパッタリングターゲットが、上記以外の金属を含有していてももちろんかまわない。ただし、本発明の目的である仕事関数の値を大きくすることを阻害し、この値の低下をもたらさない物質とその添加量であることが条件である。さらに、透明性を低下させたり、導電性を低下（抵抗率を増大）させたりするような物質でないことも条件である。

【0036】

透明性も低下させず、導電性も低下させず、仕事関数の値を大きくしたまま維持できる物質としては、たとえば、酸化ガリウム、酸化ゲルマニウム、酸化アンチモンなどが挙げられよう。

【0037】

D. 透明導電膜に関する発明

上で述べたスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行うことによって製造した導電膜は、本発明は、上で述べたスパッタリングターゲットと同様の組成を有するため、仕事関数の値が大きく、透明性に優れ、導電性も高い（抵抗率が小さい）導電膜となる。

【0038】

また、本発明は、この透明導電膜において、仕事関数が5.6 eV以上であることを特徴とする。5.6 eV以上であることによって、トリフェニルアミン等を用いた正孔輸送層と同様の仕事関数の値となるので、電極と正孔輸送層との間のエネルギー障壁が小さくなる。その結果、正孔の注入効率を向上させることが可能な有機EL表示装置等を提供することができる。

【0039】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施例群を図面に基づき説明する。

【0040】

本実施の形態では、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ粉末を所定の割合で混合し、さらに、第三成分として、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマス粉末を所定量を秤量し、混合した。この混合物を48時間湿式粉碎機により粉碎後、乾燥造粒し、プレスにより成型した後、1380～1480℃にて焼結を行い焼結体を得た。この焼結体は、請求の範囲におけるスパッタリングターゲットの一つの例に相当する。

【0041】

また、酸化インジウムと酸化亜鉛とが混合されている場合は、その中に酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方晶層状化合物($I_n_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ：ここでmは2～20の整数)を含有している。たとえば、後述する実施例1から実施例6においては、このような酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方晶層状化合物($I_n_2O_3 \cdot (ZnO)_m$ ：ここで

10

20

30

40

50

mは2～20の整数)を含有することによって、より低抵抗化がなされていると考えられる。

【0042】

この焼結体を、切削加工により4インチφ5mm(t)の板に加工し、メタルインジウムによって、無酸素銅のバックングプレートに貼り合わせてスパッタリングターゲットを構成した。本特許においては、焼結体等のスパッタリングターゲットをバックングプレートに貼り合わせたものも「スパッタリングターゲット」と呼ぶ。

【0043】

本実施の形態においては、組成の異なる複数種類のスパッタリングターゲットを作成した。図1の表には、複数種類の各スパッタリングターゲットの組成が示されている。

10

【0044】

〔実施例1－実施例5〕

図1の表に示されているように、実施例1－実施例5は、酸化スズの割合が0の例である。そして、実施例1－実施例5は、インジウムが約93原子%であり、亜鉛が約17原子%のスパッタリングターゲットである。なお、図1の表中、インジウム、亜鉛やスズの組成割合は、そこに示された計算式から明らかなように、インジウムと亜鉛とスズの総和についての割合であり、スパッタリングターゲットの全量に対する割合ではないことに留意されたい。

【0045】

実施例1は、上述したインジウム約93原子%、亜鉛約17%の組成に加えて、さらに、酸化セリウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例1のスパッタリングターゲットは、セリウム(Ce)を3原子%含んでいる。

20

【0046】

実施例2は、上述したインジウム約93原子%、亜鉛約17%に加えて、さらに、酸化セリウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例2のスパッタリングターゲットは、セリウム(Ce)を6原子%含んでいる。

【0047】

実施例3は、上述したインジウム約93原子%、亜鉛約17%に加えて、さらに、酸化サマリウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例3のスパッタリングターゲットは、サマリウム(Sm)を5原子%含んでいる。

30

【0048】

実施例4は、上述したインジウム約93原子%、亜鉛約17%に加えて、さらに、酸化ユウロピウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例4のスパッタリングターゲットは、ユウロピウム(Eu)を10原子%含んでいる。このように本実施例では、ランタノイドの例として、セリウム、サマリウム、ユウロピウムを示したが、もちろん他のランタノイドでもかまわない。

【0049】

実施例5は、上述したインジウム約93原子%、亜鉛約17%に加えて、さらに、酸化ビスマスの粉末を所定量加えている。この結果、実施例5のスパッタリングターゲットは、ビスマス(Bi)を6原子%含んでいる。

40

【0050】

〔実施例6－実施例9〕

図1の表に示されているように、実施例6は、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズのすべての粉末を混合した例である。

【0051】

実施例6は、インジウムが約89原子%であり、亜鉛が約6原子%であり、スズが約5原子%のスパッタリングターゲットである。さらに、酸化ハフニウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例6のスパッタリングターゲットは、ハフニウム(Hf)を5原子%含んでいる。

【0052】

50

実施例 7 は、酸化亜鉛の割合が 0 の例である。そして、酸化インジウムと酸化スズの粉末を混合した例である。実施例 7 は、インジウムが約 91 原子%であり、スズが約 9 原子%であるスパッタリングターゲットである。さらに、酸化タンタルの粉末を所定量加えている。この結果、実施例 7 のスパッタリングターゲットは、タンタル (Ta) を 5 原子%含んでいる。

【0053】

実施例 8 は、インジウムが約 91 原子%であり、スズが約 9 原子%であるスパッタリングターゲットである。さらに、酸化テルビウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例 8 のスパッタリングターゲットは、テルビウム (Tb) を 5 原子%含んでいる。

【0054】

実施例 9 は、酸化インジウム 100%であるスパッタリングターゲットである。さらに酸化セリウム粉末を所定量加えている。この結果、実施例 9 のスパッタリングターゲットは、セリウム (Ce) を 6 原子%含んでいる。

【0055】

このようにして作成したスパッタリングターゲットを用いて RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、ガラス基板 (コーニング社製 #7059) 及び東レ社製ポリエチレンテレフタレートフィルム基板に製膜を行った。

【0056】

こうして製造した薄膜の物性を測定した結果が、図 2 の表に示されている。図 2 に示した表は、上記実施例 1～9 及び比較例 1～3 のスパッタリングターゲットを用いて導電膜を製造し、この導電膜の透明性や仕事関数の値を示した表である。さらに、この表には、上記実施例 1～9 及び比較例 1～3 のスパッタリングターゲット自体の物性も示されている。

【0057】

まず、この表に示されているように、実施例 1 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.62 g/cc であり、バルク抵抗率は $2.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 1 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $960 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 89%であった。また、仕事関数は 5.72 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 1 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $980 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 87%であった。また、仕事関数は 5.55 eV であった。

【0058】

なお、薄膜の抵抗率は、四探針法 (三菱油化製: ロレスタ) で計測した。また、透明性は、波長 550 nm における透過率である。仕事関数は、理研計器製の AC-1 で計測した。エッチング特性は、表中◎は残渣が全くない場合を意味し、○が残渣がない場合、△が微量の残渣がある場合、×が大量の残渣がある場合もしくはエッチングができなかった場合をそれぞれ意味する。これは以下の説明でも同様である。

【0059】

実施例 2 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.71 g/cc であり、バルク抵抗率は $0.87 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 2 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $1850 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 90%であった。また、仕事関数は 5.62 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 2 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $1880 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 89%であった。また、仕事関数は 5.93 eV であった。

【0060】

実施例 3 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.76 g/cc であり、バルク抵抗率は $1.03 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 3 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $750 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 88%であった。また、仕事関数は 6.03 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。

。また、この実施例 3 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $810 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 87 % であった。また、仕事関数は 5.93 eV であった。

【0061】

実施例 4 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.81 g/cc であり、バルク抵抗率は $2.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 4 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $460 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 89 % であった。また、仕事関数は 5.78 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 4 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $610 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 88 % であった。また、仕事関数は 5.73 eV であった。

10

【0062】

実施例 5 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.93 g/cc であり、バルク抵抗率は $0.82 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 5 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $880 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 87 % であった。また、仕事関数は 5.63 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 5 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $960 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 87 % であった。また、仕事関数は 5.61 eV であった。

【0063】

実施例 6 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.95 g/cc であり、バルク抵抗率は $0.96 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 6 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $670 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 88 % であった。また、仕事関数は 5.62 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 6 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $750 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 88 % であった。また、仕事関数は 5.60 eV であった。

20

【0064】

実施例 7 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.92 g/cc であり、バルク抵抗率は $0.72 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 7 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $540 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 89 % であった。また、仕事関数は 6.20 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 7 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $540 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 88 % であった。また、仕事関数は 6.17 eV であった。

30

【0065】

実施例 8 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.91 g/cc であり、バルク抵抗率は $1.05 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 8 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $840 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 89 % であった。また、仕事関数は 6.20 eV であり、エッチング時に、残渣が全くみられなかった。この実施例 8 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $860 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 88 % であった。また、仕事関数は 5.61 eV であった。

40

【0066】

実施例 9 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.78 g/cc であり、バルク抵抗率は $2.8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 9 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した成膜の抵抗率は、 $1250 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 89 % であった。また、仕事関数は 5.68 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。この実施例 9 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $1450 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 88 % であった。また、仕事関数は 5.66

50

e Vであった。

【0067】

これらの実施例1～9の薄膜のX線解析により結晶性を評価したところ、ピークは観察されず、すべて非晶質であることが確認された。

【0068】

以上述べたように、本実施例によれば、高い透明性を維持しつつ、仕事関数の大きな導電膜を得ることができる。

【0069】

次に、3種類の比較例についても、上記実施例と同様にスパッタリングによって薄膜を作成した。そして、その作成した薄膜の物性を同じく図2の表に示した。

【0070】

図2の表に示されているように、比較例1のスパッタリングターゲットの密度は6.65 g/ccであり、バルク抵抗率は2.5 mΩ・cmである。この比較例1のスパッタリングターゲットを用いて、上記実施例と同様にガラス基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、380 μΩ・cmであり、透明性は89%であった。仕事関数は5.22 eVであり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、比較例1のスパッタリングターゲットを用いて、上記実施例と同様にフィルム基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、420 μΩ・cmであり、透明性は88%であった。また、仕事関数は5.18 eVであった。

【0071】

そして、比較例2のスパッタリングターゲットの密度は6.85 g/ccであり、バルク抵抗率は0.46 mΩ・cmである。この比較例2のスパッタリングターゲットを用いて、上記実施例と同様にガラス基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、170 μΩ・cmであり、透明性は90%であった。仕事関数は4.92 eVであり、エッチング特性は、大量の残渣がみられ、エッチングが不可能となった。また、比較例2のスパッタリングターゲットを用いて、上記実施例と同様にフィルム基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、680 μΩ・cmであり、透明性は89%であった。また、仕事関数は4.88 eVであった。

【0072】

さらに、比較例3のスパッタリングターゲットの密度は、6.90 g/ccであり、バルク抵抗率はMΩ・cm以上であった。この比較例3のスパッタリングターゲットを用いて、上記実施例と同様にガラス基板上にrfマグネトロンスパッタリング法により、薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、MΩ・cm以上であり、透明性は89%であった。仕事関数は5.58 eVであり、エッチング特性は、エッチングできずエッチングが不可能であった。また、比較例3のスパッタリングターゲットを用いて、同様にフィルム基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、MΩ・cm以上であり、透明性は88%であった。また、仕事関数は5.55 eVであった。

【0073】

このように、実施例と比較例とを対比して理解されるように、実施例のスパッタリングターゲットは、透明性87パーセント以上を維持しつつ、いずれも仕事関数の値が5.50 eV以上である。したがって、実施例に示したような薄膜を透明電極として用いた有機EL素子や有機りん光型発光素子を製造すれば、正孔注入率が向上した素子を得ることができる。

【0074】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、ランタノイドやハフニウム等の金属を含有させることにより、透明性を維持しつつ、仕事関数の大きな透明導電膜を提供することができる。その結果、本発明によれば、正孔注入効率が向上した有機EL素子や有機りん光型素子を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【図 1】実施例 1 から実施例 9、比較例 1 から比較例 3 までのスパッタリングターゲットの組成を表す表である。

【図 2】実施例 1 から実施例 9、比較例 1 から比較例 3 までのスパッタリングターゲットを用いて製造した導電性薄膜の特性を表す表である。

【符号の説明】

【 図 1 】

| 東経度 | $\lambda_{\text{観}}/(\text{h}, \text{m}, \text{s})$ | $\lambda_{\text{真}}/(\text{h}, \text{m}, \text{s})$ | $\Delta\lambda/(\text{h}, \text{m}, \text{s})$ | 観測時刻の真太陽時 ($\lambda=150^\circ\text{E}$) | スパンゲル・ギルグの 改正時刻(分) | 注 |
|-----|---|---|--|--|-----------------------|---|
| 1 | 0 53 | 0 17 | 0 | Ca | 8.81 | |
| 2 | 1 53 | 0 17 | 0 | 0.22 | | |
| 3 | 0 53 | 0 17 | 0 | 0.09 | | |
| 4 | 0 53 | 0 17 | 0 | 0.05 | | |
| 5 | 0 53 | 0 17 | 0 | 0.01 | | |
| 6 | 0 53 | 0 17 | 0 | 0.01 | | |
| 7 | 0 53 | 0 17 | 0 | 0.05 | | |
| 8 | 0 53 | 0 28 | 0.05 | 0.05 | | |
| 9 | 0 51 | 0 | 0.06 | 0.03 | | |
| 10 | 0 51 | 0 | 0.09 | 0.06 | | |
| 11 | 0 51 | 0 | 0 | 0.01 | | |
| 12 | 1 00 | 0 | 0 | 0.24 | 1.8 | |
| 13 | 0 52 | 0 17 | 0 | 0.05 | | |
| 14 | 0 52 | 0 17 | 0 | 0.05 | 4.75 | |
| 15 | 0 51 | 0 | 0.09 | 0.06 | 9.82 | |
| 16 | 0 51 | 0 | 0.09 | 0.06 | | |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.41 | |

(●) 杜康酒廠(總廠)電話:AC-1, 單位 64

【圖 2】

| 年度 | 1.5歳未満児 | | 1997年度 | | 2002年度 | | 2002年度 増加率 |
|-------|---------|-----|--------|-----|--------|------|---------------|
| | 出生数 | 死亡数 | 出生数 | 死亡数 | 出生数 | 死亡数 | |
| 1 | 462 | 21 | 960 | 91 | 886 | 875 | 11.0 |
| 2 | 671 | 69 | 1212 | 79 | 1133 | 1054 | 8.2 |
| 3 | 618 | 112 | 1252 | 84 | 1168 | 1084 | 7.8 |
| 4 | 553 | 24 | 620 | 81 | 539 | 458 | 18.2 |
| 5 | 823 | 430 | 960 | 91 | 869 | 778 | 11.7 |
| 6 | 685 | 626 | 610 | 88 | 522 | 434 | 19.8 |
| 7 | 652 | 540 | 620 | 80 | 540 | 460 | 17.4 |
| 8 | 831 | 112 | 840 | 81 | 759 | 678 | 12.0 |
| 9 | 618 | 28 | 1125 | 91 | 1034 | 943 | 9.7 |
| 10年度計 | 645 | 23 | 390 | 87 | 302 | 215 | 29.2 |
| 1 | 685 | 643 | 116 | 90 | 695 | 605 | 9.0 |
| 2 | 685 | 643 | 116 | 90 | 695 | 605 | 9.0 |

[illegible]

●3: 竹事岡貯(理研計器製:AC-1), 単位:eV